## TENT COOPERATION TREA

#### PCT

### **NOTIFICATION OF ELECTION**

(PCT Rule 61.2)

#### From the INTERNATIONAL BUREAU

Commissioner **US Department of Commerce** United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202

Date of mailing (day/month/year) 28 May 2001 (28.05.01)	ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office
International application No.	Applicant's or agent's file reference
PCT/EP00/06501	O.Z. 5586

International filing date (day/month/year) Priority date (day/month/year) 08 July 2000 (08.07.00)

09 September 1999 (09.09.99)

**Applicant** 

SOSNA, Friedrich et al

1.	The designated Office is hereby notified of its election made:
	X in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
	06 February 2001 (06.02.01)
	in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2.	The election X was
	was not
	made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

**Charlotte ENGER** 

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 Telephone No.: (41-22) 338.83.38

			•
		¥:	
	*		
9.			

WO 01/18077 PCT/EP00/06501

> God SB

Sch

FSB

Do heilur

**DEGUSSA-HÜLS** 

PATENTE • MARKEN

Standort Marl

### PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE **COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL** APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

EN/OZ/WZ/A (PCT Rule 47.1(c), first sentence) Schr Ra Abl 2 6. MRZ. 2001 Date of mailing (day/month/year) F۷ 15 March 2001 (15.03.01) PSS Termin: **>** Applicant's or agent's file reference IMPORTANT NOTICE O.Z. 5586

International application No. PCT/EP00/06501

International filing date (day/month/year) 08 July 2000 (08.07.00)

Priority date (day/month/year)

From the INTERNATIONAL BUREAU

Kor

CREAVIS GESELLS CAFT TECHNOLOGIE UIND H

Patente + Marken

Bau 1042 / PB 15

D-45764 Marl

**ALLEMAGNE** 

09 September 1999 (09.09.99)

**Applicant** 

CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH et al

Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice: AU, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time: BR,CA,CN,EP,IL,JP,NO,NZ,PL,RU

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 15 March 2001 (15.03.01) under No. WO 01/18077

## REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

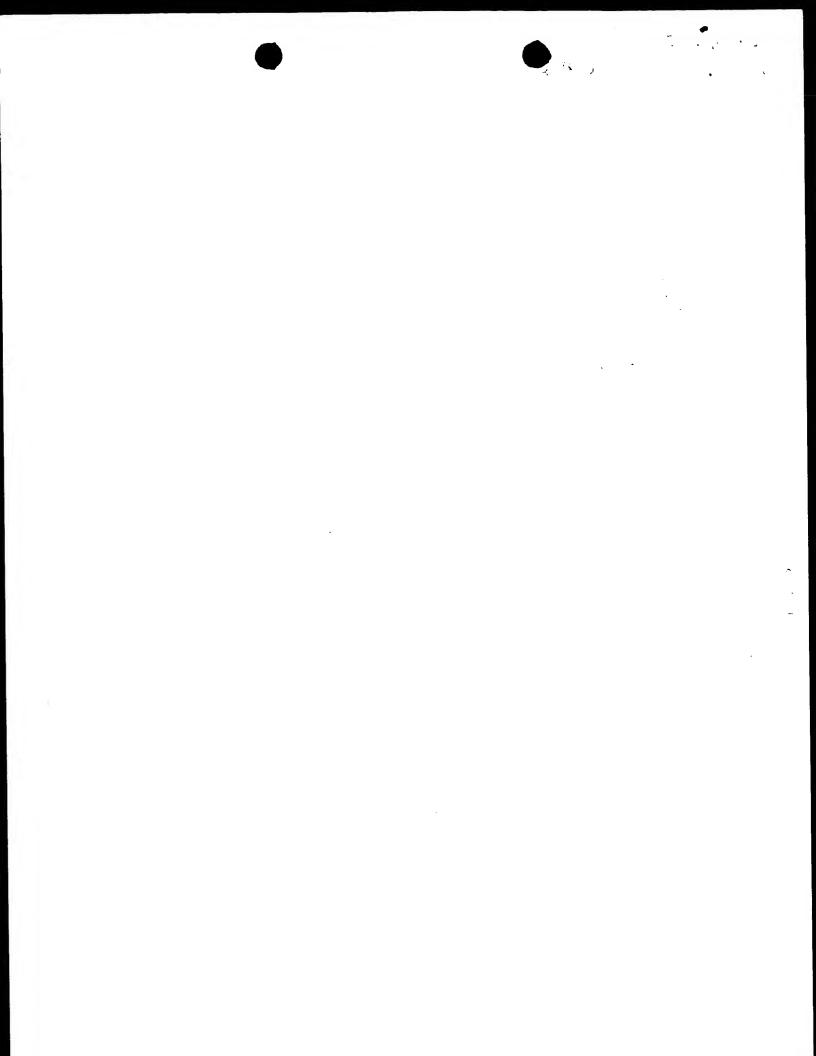
Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/308 (July 1996)

Facsimile No. (41-22) 740.14.35



## PATENT COOPERATION REATY

# **PCT**

#80 BT 9-11-07

PC.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference O.Z. 5586	FOR FURTHER ACT		ication of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)			
International application No.	International filing date (	day/month/year)	Priority date (day/month/year)			
PCT/EP00/06501	08 July 2000 (	8.07.00)	09 September 1999 (09.09.99)			
International Patent Classification (IPC) or n C08F 20/34, 20/60, A01N 33/12		PC .				
Applicant CREAVIS GESELLS	CHAFT FÜR TECHN	OLOGIE UNI	INNOVATION MBH			
This international preliminary exa     Authority and is transmitted to the a	mination report has been pplicant according to Artic	prepared by this e 36.	s International Preliminary Examining			
2. This REPORT consists of a total of	sheets, inc	luding this cover	sheet.			
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).						
These annexes consist of a t	total of she	ets.				
3. This report contains indications rela						
I Basis of the report						
II Priority						
III Non-establishmen	t of opinion with regard to	novelty, inventive	step and industrial applicability			
IV Lack of unity of in		1000-				
v Reasoned statemen citations and expla	nt under Article 35(2) with anations supporting such sta	regard to novelty, tement	inventive step or industrial applicability;			
VI Certain documents	s cited	of the second	RECT.			
VII Certain defects in	the international application	1	RECEIVE			
VIII Certain observatio	ns on the international app	ication	SEP 5 2002			
	- 18		SEP 5 2002 TC 1700			
Date of submission of the demand	D	ate of completion	of this report			
06 February 2001 (06.0	02.01)	27 Se	eptember 2001 (27.09.2001)			
Name and mailing address of the IPEA/EP	А	uthorized officer				
Facsimile No.	Т	elephone No.				

· i ';

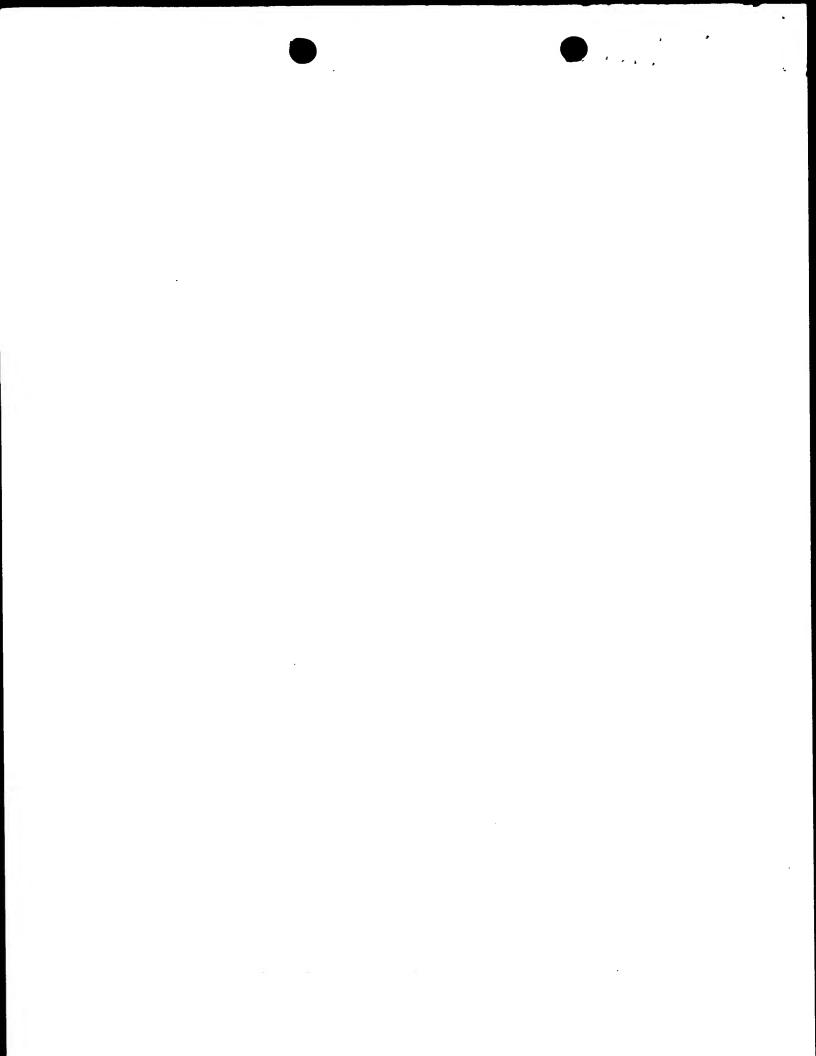
ť



International application No.

## PCT/EP00/06501

$\nabla$			as originally filed.		oort since they do not contain amendments.
	Z			, as originally filed,	
	The description,				
				, filed with the demand,	25 5 6 664 (00 00 00 000)
					03 July 2001 (03.07.2001)
		pages		, filed with the letter of	
$\boxtimes$	the claims,	Nos.		, as originally filed,	
<b>-</b>	ł.			_ , as amended under Article	19,
				— , filed with the demand,	•
					03 July 2001 (03.07.2001)
					03 July 2001 (03.07.2001)
	the drawings,			, as originally filed,	
<u> </u>	] <del>"</del>			, as originally filed, , filed with the demand,	
	٦	Nos			
Thi to g	the claims, the drawings, is report has been es	Nossheets/fig _	if (some of) the am	nendments had not been made, e Supplemental Box (Rule 70.2	since they have been considered 2(c)).
- to g	the claims, the drawings, is report has been es	Nossheets/figstablished as iosure as filed,	if (some of) the am	nendments had not been made, e Supplemental Box (Rule 70.2	since they have been considered 2(c)).
- to g	the claims, the drawings, is report has been es	Nossheets/figstablished as iosure as filed,	if (some of) the am	nendments had not been made, e Supplemental Box (Rule 70.2	since they have been considered 2(c)).
- to g	the claims, the drawings, is report has been es	Nossheets/figstablished as iosure as filed,	if (some of) the am	nendments had not been made, e Supplemental Box (Rule 70.2	since they have been considered 2(c)).
- to g	the claims, the drawings, is report has been es	Nossheets/figstablished as iosure as filed,	if (some of) the am	nendments had not been made, e Supplemental Box (Rule 70.2	since they have been considered 2(c)).
- to g	the claims, the drawings, is report has been es	Nossheets/figstablished as iosure as filed,	if (some of) the am	nendments had not been made, e Supplemental Box (Rule 70.2	since they have been considered 2(c)).
- to g	the claims, the drawings, is report has been es	Nossheets/figstablished as iosure as filed,	if (some of) the am	nendments had not been made, e Supplemental Box (Rule 70.2	since they have been considered 2(c)).
- to g	the claims, the drawings, is report has been es	Nossheets/figstablished as iosure as filed,	if (some of) the am	nendments had not been made, e Supplemental Box (Rule 70.2	since they have been considered 2(c)).
- to g	the claims, the drawings, is report has been es	Nossheets/figstablished as iosure as filed,	if (some of) the am	nendments had not been made, e Supplemental Box (Rule 70.2	since they have been considered 2(c)).
- to g	the claims, the drawings, is report has been es	Nossheets/figstablished as iosure as filed,	if (some of) the am	nendments had not been made, e Supplemental Box (Rule 70.2	since they have been considered 2(c)).
- to g	the claims, the drawings, is report has been es	Nossheets/figstablished as iosure as filed,	if (some of) the am	nendments had not been made, e Supplemental Box (Rule 70.2	since they have been considered 2(c)).



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 00/06501

citations and explanations supporti			
Novelty (N)	Claims	6-12	YES
	Claims	1-5	NO
Inventive step (IS)	Claims	6-12	YES
•	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

#### 2. Citations and explanations

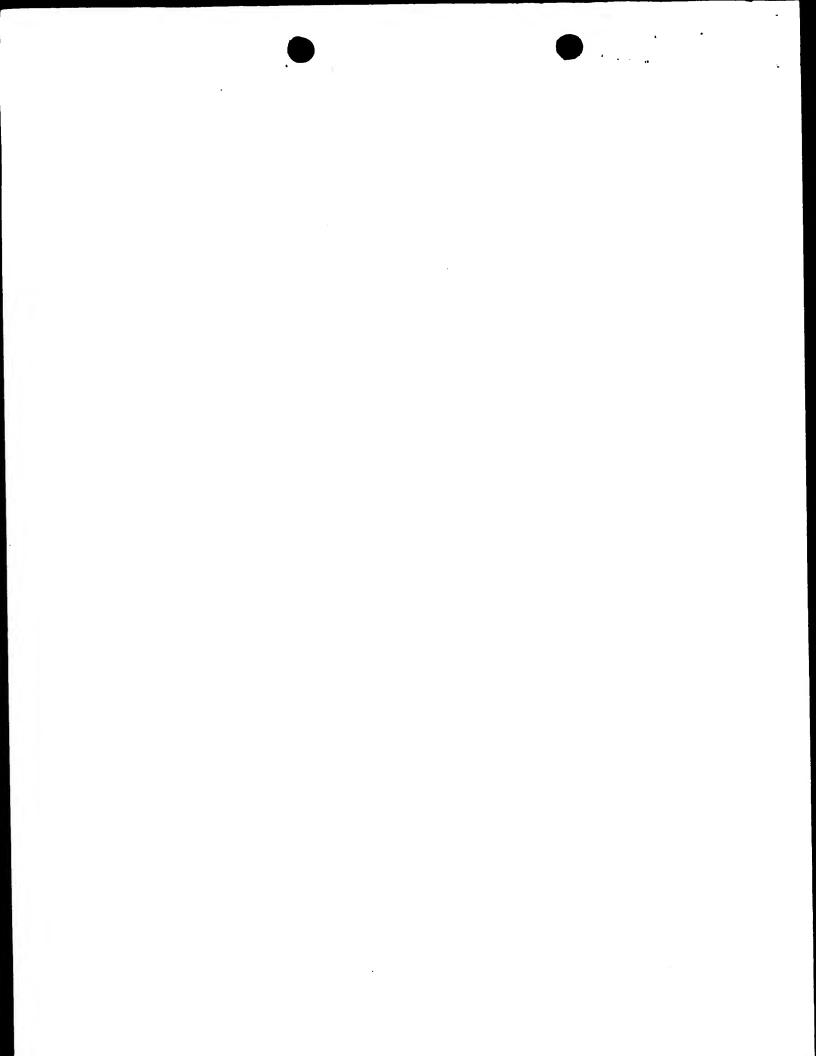
1. US-A-4 389 502 describes coating media for use as clear lacquers, incorporating a binder that contains a polymethyl methacrylate with a particular viscosity, cellulose acetate butyrate with a particular viscosity, a polyester with a particular acid number, and a poly(t-butylaminoethyl) methacrylate (see Claim 10 in US-A-4 389 502).

The known blends are also antimicrobial, even though this property is not disclosed in US-A-4 389 502. However, the discovery of a new property displayed by a known product does not make the product novel.

The blends according to Claims 1-5 of the present application are therefore not novel over US-A-4 389 502 (PCT Article 33(2)).

- 2. Neither US-A-4 389 502 nor the documents cited in the international search report disclose or suggest the claimed uses of the antimicrobial polymer blend according to Claims 6-11 or the process according to Claim 12 for degerming streams of cold water using homopolymers of the monomers of formula I mixed with other polymers.

  Claims 6-12 therefore appear to meet the requirement of PCT Article 33(3).
- 3. The subject matter of Claims 1-12 is industrially applicable (PCT Article 33(4)).



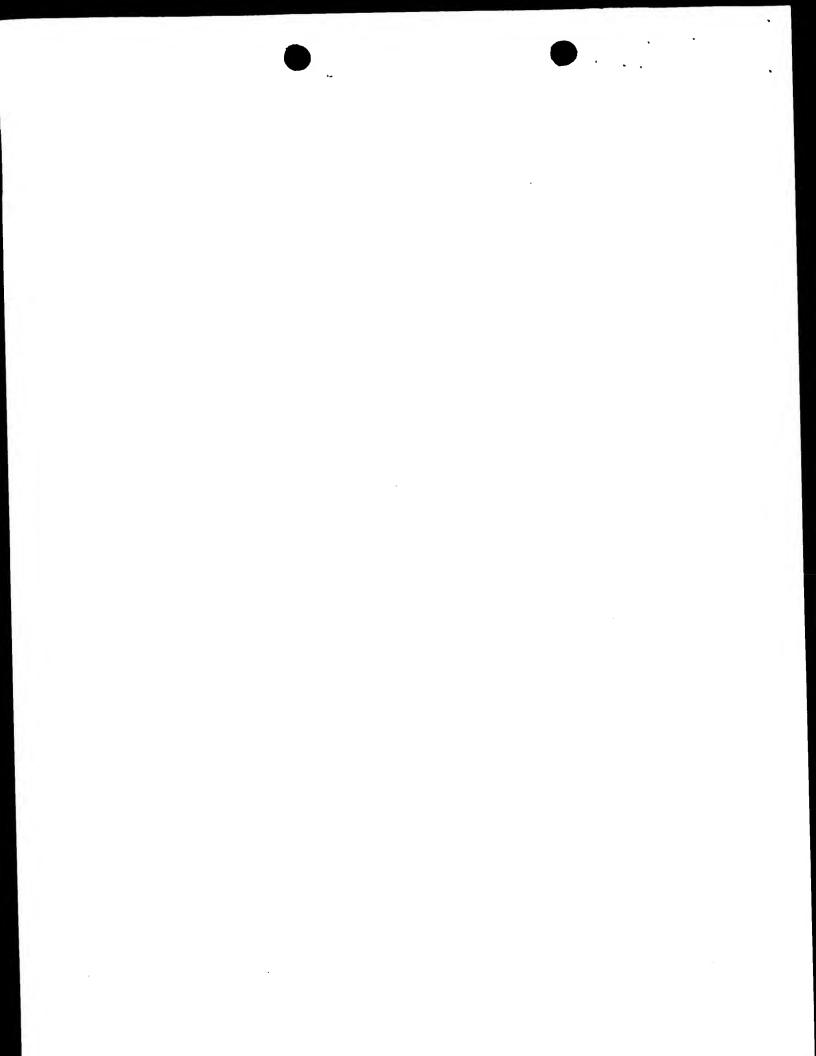
## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 00/06501

## VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

In its present form, Claim 1 is inadmissible under PCT Article 34(2)(b) because the content of the disclaimer is not disclosed in its full breadth (exclusion of cellulose acetate butyrate in general) either in the application or in US-A-4 389 502.



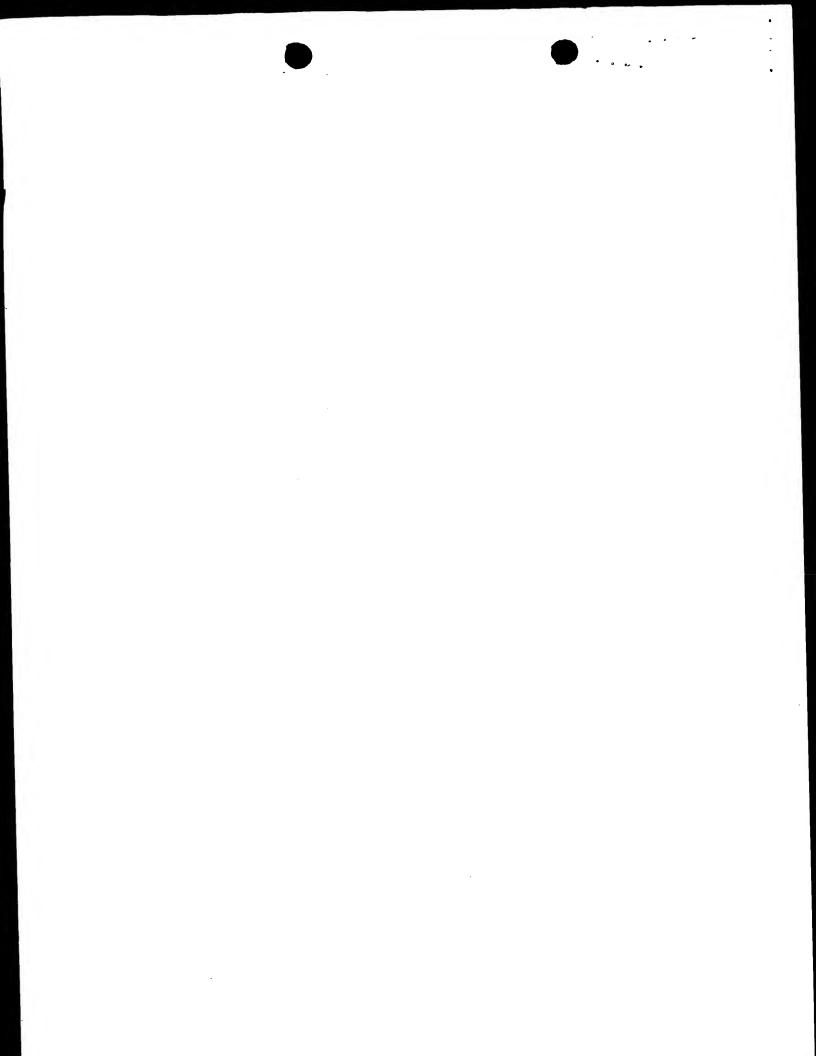
## INTERNATIONAL FRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 00/06501

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- Claim 1 is a product claim, and yet its characterising part includes a process feature. The technical features of a claim should be correctly matched to the category of the claim.
- 2. Claim 4 is identical to Claim 3 and is therefore redundant.

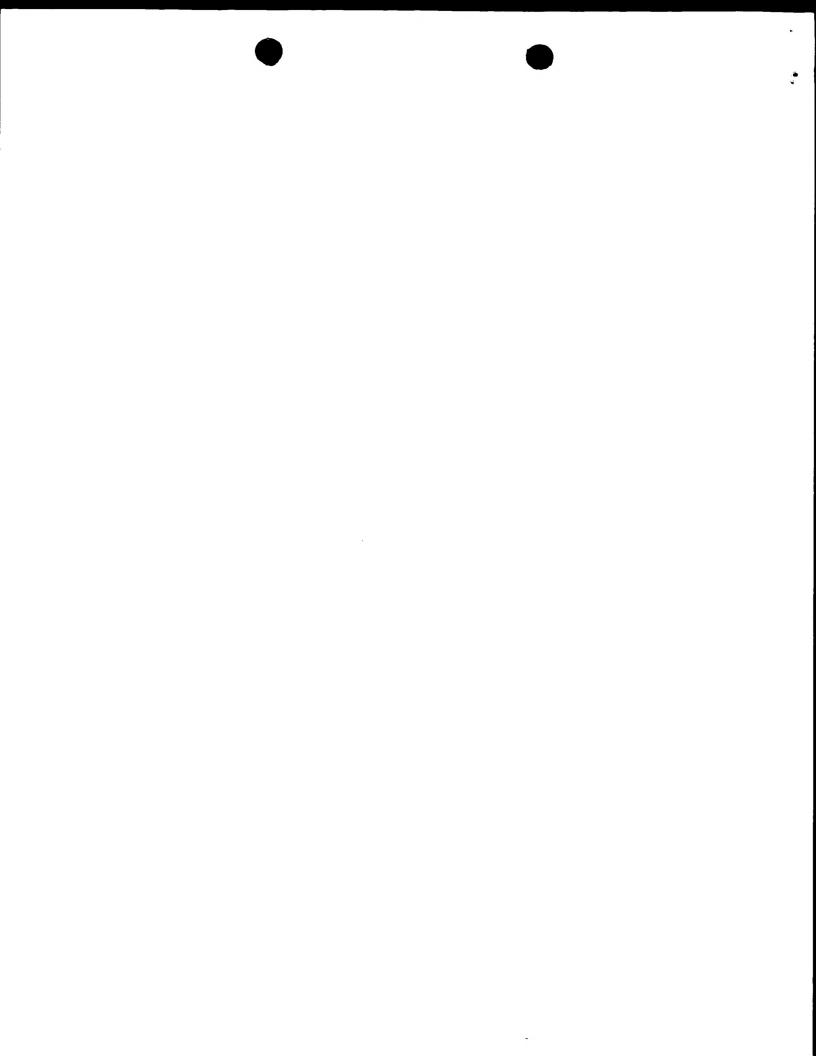


## VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM **GEBIET DES PATENTWESENS.**

REC'D 0 1 OCT 2001

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERIC

		(Allikei 36 uliu he	ger 70 PC	·1 <i>)</i>
Aktenzeichen d O.Z. 5586-W	es Anmelders oder Anwalts /O	WEITERES VORGEHE		ilung über die Übersendung des internationalen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales	Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum	(Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)
PCT/EP00/0	6501	08/07/2000		09/09/1999
C08F20/34	atentklassifikation (IPK) oder	nationale Klassifikation und IPK		
Anmelder				
CREAVIS G	ESELLSCHAFT FÜR TE	ECHNOLOGIEet al.		
		iungsbericht wurde von der r elder gemäß Artikel 36 überr		onalen vorläufigen Prüfung beauftragten
2. Dieser BE	ERICHT umfaßt insgesamt	5 Blätter einschließlich dies	es Deckblatts.	
und/d Behö	der Zeichnungen, die geä rde vorgenommenen Berid	ndert wurden und diesem Be chtigungen (siehe Regel 70.	richt zugrunde	tter mit Beschreibungen, Ansprüchen liegen, und/oder Blätter mit vor dieser t 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT)
Diese Ani	agen umfassen insgesam	TO Blatter.		
	Priorität  Keine Erstellung eines ( Mangelnde Einheitlichke Begründete Feststellung gewerblichen Anwendba Bestimmte angeführte L Bestimmte Mängel der i	Gutachtens über Neuheit, erl eit der Erfindung g nach Artikel 35(2) hinsichtli arkeit; Unterlagen und Erklär	ch der Neuheit, ungen zur Stüt:	gkeit und gewerbliche Anwendbarkeit der erfinderischen Tätigkeit und der zung dieser Feststellung
Datum der Einre	ichung des Antrags	Datu	n der Fertigstellu	ng dieses Berichts
06/02/2001		27.09	9.2001	
Prüfung beauftra Eur D-8 Tel	unschrift der mit der internation ligten Behörde: ropäisches Patentamt 10298 München 1. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 17 +49 89 2399 - 4465	Cler	nent, S	ensteter



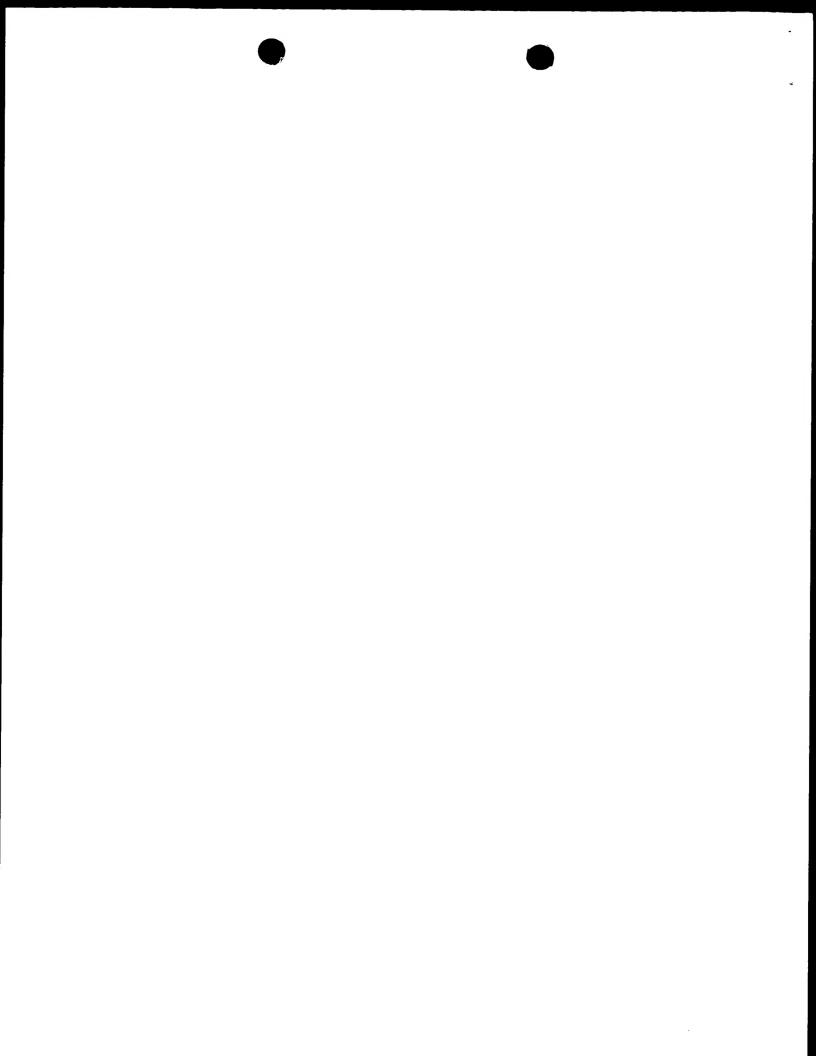
## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06501

I.	Grund	lage (	des	Berichts
----	-------	--------	-----	----------

	ein	gereicht" und sind il	forderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich gereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)): schreibung, Seiten:							
	1,9	-30	ursprüngliche Fassung							
	2-8		eingegangen am	06/07/2001	mit Schreiben vom	03/07/2001				
	Pat	entansprüche, Nr.								
	1-1	2	eingegangen am	06/07/2001	mit Schreiben vom	03/07/2001				
2.	die unt	internationale Anme er diesem Punkt nic	ne: Alle vorstehend genannt eldung eingereicht worden is hts anderes angegeben ist. en der Behörde in der Sprac lelt es sich um	st, zur Verfügung	oder wurden in diese	r eingereicht, sofern				
		Regel 23.1(b)). die Veröffentlichun	persetzung, die für die Zwed gssprache der international persetzung, die für die Zwed 2 und/oder 55.3).	en Anmeldung (n	ach Regel 48.3(b)).					
3.			nternationalen Anmeldung o e Prüfung auf der Grundlage							
		in der international	en Anmeldung in schriftliche	er Form enthalten	ist.					
		zusammen mit der	internationalen Anmeldung	in computerlesba	arer Form eingereicht	worden ist.				
		bei der Behörde na	achträglich in schriftlicher Fo	orm eingereicht w	orden ist.					
		bei der Behörde na	achträglich in computerlesba	arer Form eingere	eicht worden ist.					
			das nachträglich eingereich It der internationalen Anmel							
			die in computerlesbarer Fo entsprechen, wurde vorgele		rmationen dem schrift	dichen				
4.	Auf	grund der Änderung	en sind folgende Unterlager	n fortgefallen:						
		Beschreibung,	Seiten:							
		Ansprüche,	Nr.:							

1. Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06501

		Zeichnungen,	Blatt:						
5.	□ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).								
	(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).								:ht
6.	Etwaige zusätzliche Bemerkungen:								
V.		ründete Feststellung verblichen Anwendb							der
1.	Fest	tstellung							
	Neu	heit (N)		Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	6-12 1-5			
	Erfir	nderische Tätigkeit (E	T) ···	Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	6-12			

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

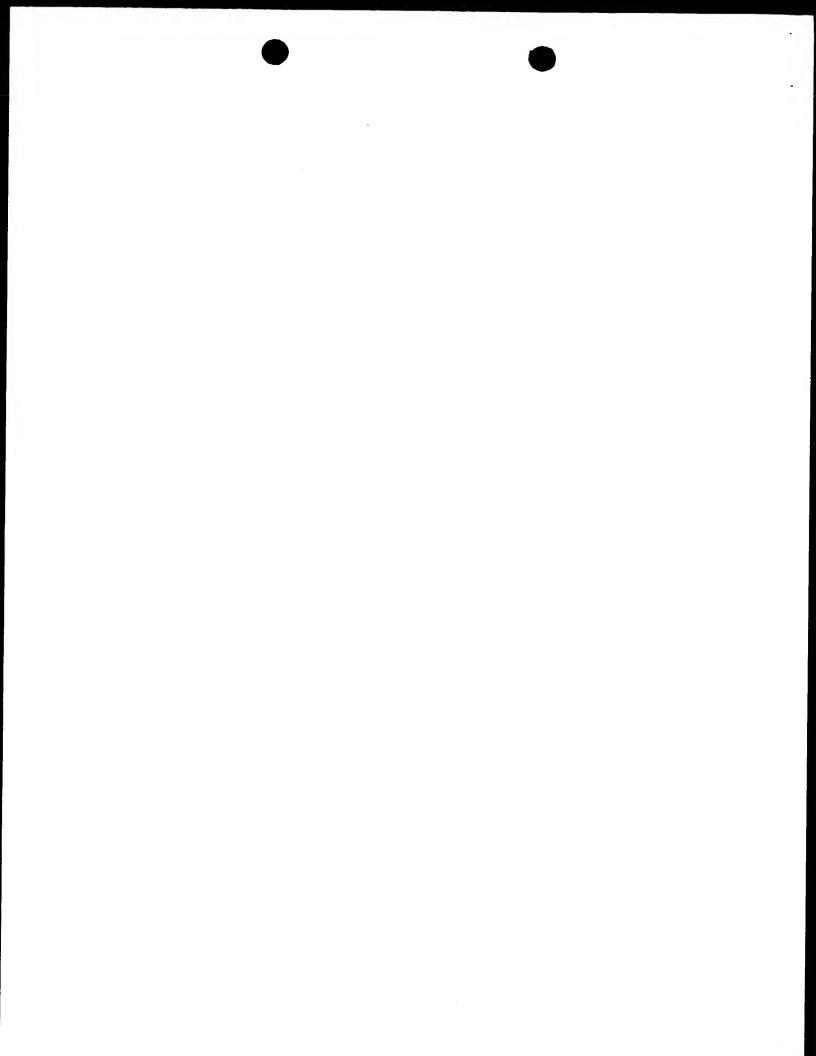
#### VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist: siehe Beiblatt

Ja: Ansprüche 1-12 Nein: Ansprüche

#### VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken: siehe Beiblatt



#### Zu Punkt VII:

Der vorliegende Anspruch 1 ist nicht zulässig unter Art. 34 (2)(b) PCT, da der Disclaimer in seiner Breite (Ausnahme von Celluloseacetatbutyrat allgemein) weder in der Anmeldung noch in der US-A-4,389,502 offenbart ist.

#### Zu Punkt V:

Die US-A-4,389,502 beschreibt Beschichtungsmittel zur Verwendung als Klarlack 1. enthaltend ein Bindemittel, das ein Polymethylmethacrylat bestimmter Viskosität, Celluloseacetatbutyrat bestimmter Viskosität, einen Polyester mit einer bestimmten Säurezahl und ein Poly(t-butylaminoethyl)methacrylat enthält (s. US'502; Anspruch 10).

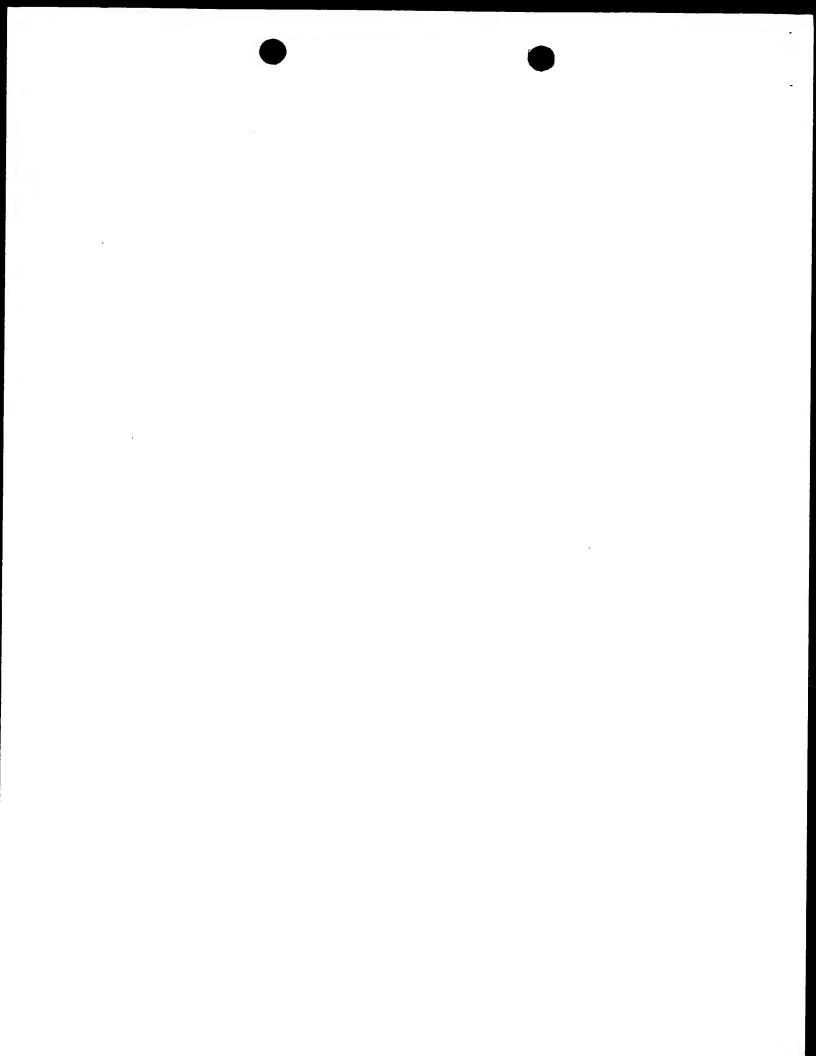
Auch die bekannten Blends sind antimikrobiell, selbst wenn diese Eigenschaften in der US'502 nicht geoffenbart sind. Die Entdeckung einer neuen Eigenschaft eines bekannten Produktes kann jedoch die Neuheit des Produktes nicht herstellen.

Somit sind die Blends gemäß vorliegender Ansprüche 1-5 gegenüber der US'502 nicht neu (Art. 33 (2) PCT).

Weder die im Internationalen Recherchenbericht zitierten Entgegenhaltungen 2. noch die US-A-4,389,502 offenbaren oder legen die beanspruchten Verwendungen der antimikrobiellen Polymerblends gemäß der Ansprüche 6-11 oder das Verfahren zur Entkeimung von Kühlwasserströmen gemäß Anspruch 12 nahe, bei dem Homopolymerisate der Monomere I in Abmischung mit weiteren Polymeren eingesetzt werden.

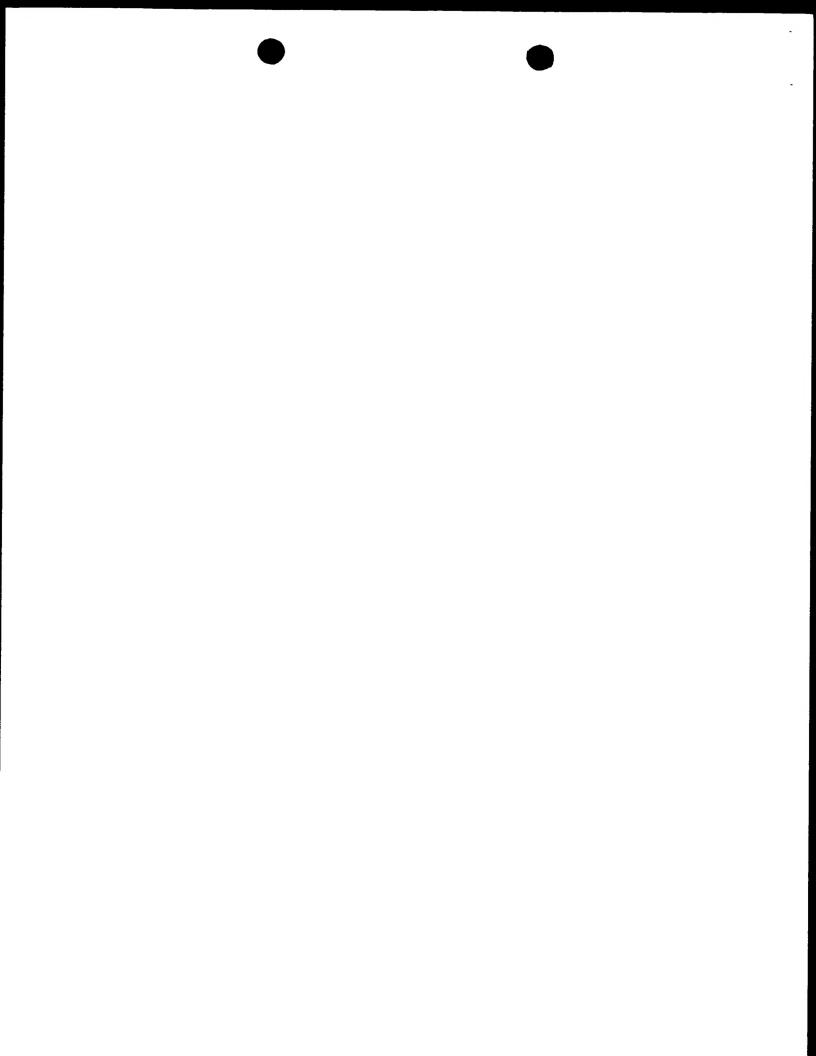
Die Ansprüche 6-12 erfüllten demnach die Erfordernisse nach Art. 33 (3) PCT.

Der Anmeldungsgegenstand der Ansprüche 1-12 ist gewerblich anwendbar (Art. 3. 33 (4) PCT).



## Zu Punkt VIII:

- Anspruch 1 ist ein Produktanspruch, enthält jedoch im kennzeichnenden Teil ein 1. Verfahrensmerkmal. Die technischen Merkmale sollten jedoch auf die Kategorie des Anspruchs abgestimmt sein.
- Anspruch 4 ist mit Anspruch 3 identisch und ist daher überflüssig. 2.





15

O.Z. 5586-WO

00942-020.7(08-07-2000) \*\*ER00/06501(0-07-2000)



2

same Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige "minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus US 4 389 502 ist eine Polymerkomposition bekannt, die Polyester, Polymethylmethacrylat, Celluloseacetatbutyrat und Poly(tert.-butylaminoethylmethacrylat) enthält.

Aus der europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 ist weiterhin bekannt, daß Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

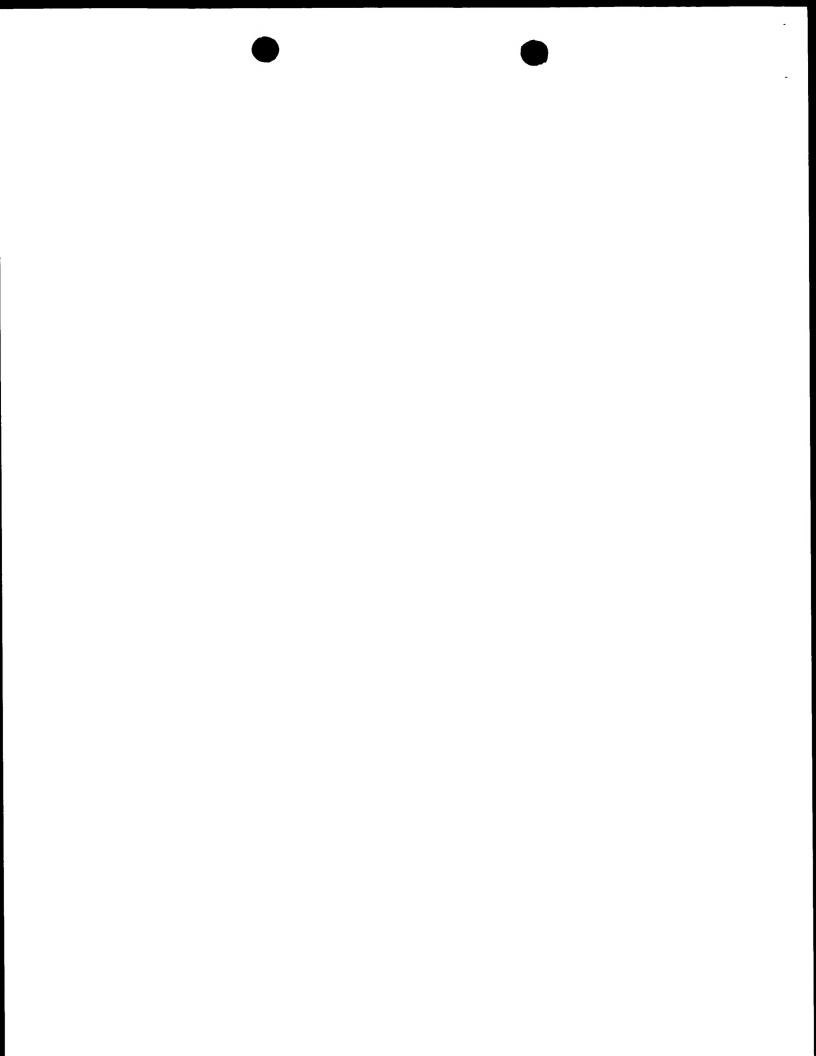
Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln. Diese sollen als Beschichtung oder Überzugsmaterial die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Homopolymerisation von Acryloxyalkylaminen oder Methacryloxyalkylaminen Polymere erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid sind, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigen. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen. Für die antimikrobielle Wirkung dieser Homopolymere ist selbstverständlich die Oberfläche der Polymeren wichtig.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Polymerblends, wobei ein oder mehrere antimikrobielle Polymere, die durch Polymerisation eines Monomeren der

30 Formel I







O.Z. 5586-WO

009250207(08-07-2000) 3 = 00006501(05-07-2000



3

$$H_2C$$
 $R1$ 
 $X-R2-N$ 
 $R3$ 
 $R4$ 

mit

 $R1 = -H \text{ oder } -CH_3$ 

5 R2 = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

R3 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7
Kohlenstoffatomen und

R4 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7

Kohlenstoffatomen,

R5 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen,

X = O, NH, NR5

erhalten werden, mit mindestens einem weiteren Polymer unter der Ausnahme von 15 Celluloseacetatbutyrat und Polyester gemischt werden.

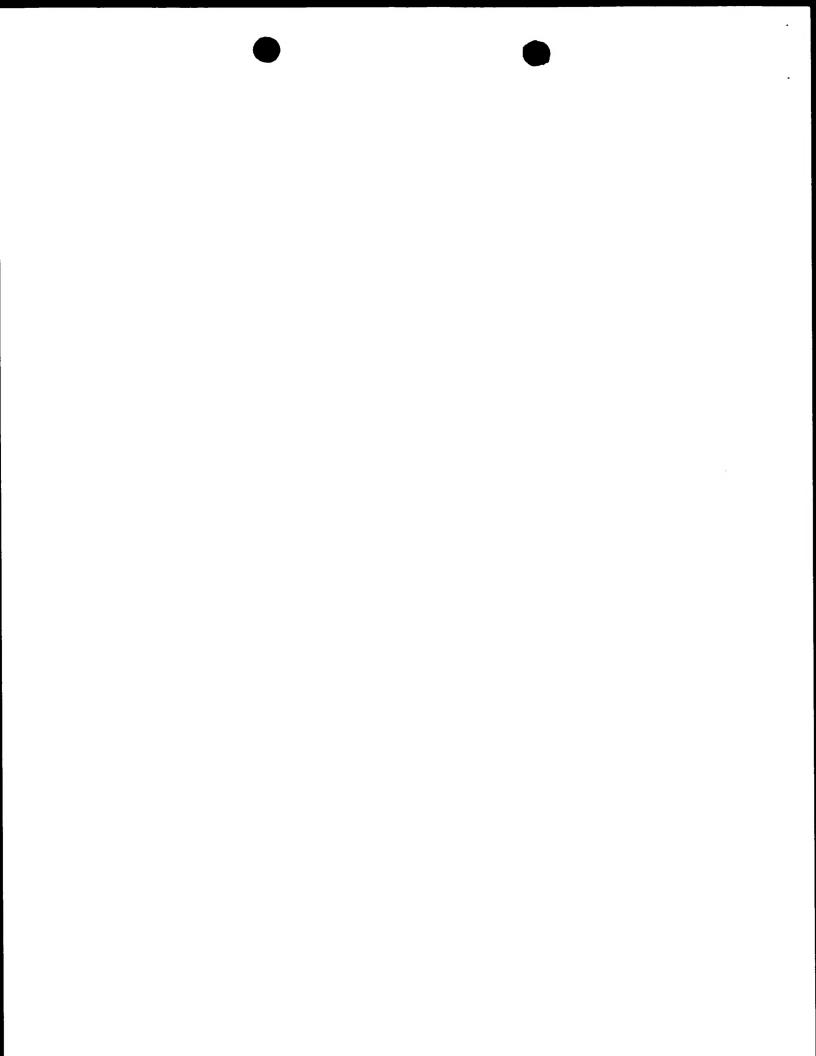
Zur Herstellung der antimikrobiellen Polymeren sind insbesondere Acryloyloxyalkylamine (X = O) und Alkylaminoacrylamide (X = NH) geeignet.

Die Reste R3 und R4 können gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen besitzen. Sofern R3 und/oder R4 Kohlenwasserstoffgruppen bezeichnen, können dies insbesondere Methyl-, Ethyl-, i-Propyl-, n-Propyl oder tert.-Butylgruppen sein.

Bevorzugt werden als Monomere der Formel I Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminomethylester,

25 Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, Methacrylsäure-3-diethylaminopropylamid, Acrylsäure-3-diethylaminopropylamid eingesetzt.

GEÄNDERTES BLATT





009440207/(08-07-2000) HEP00/06501 (02-07-2000)

DESO. F

O.Z. 5586-WO

4

Die antimikrobiellen Polymere können durch Homopolymerisation von Monomeren der Formel I erhalten werden. Zweckmäßig erfolgt die radikalische Polymerisation chemisch durch einen Radikalstarter oder strahleninduziert. Typische Vorgehensweisen sind in den Beispielen beschrieben.

5

10

15

20

25

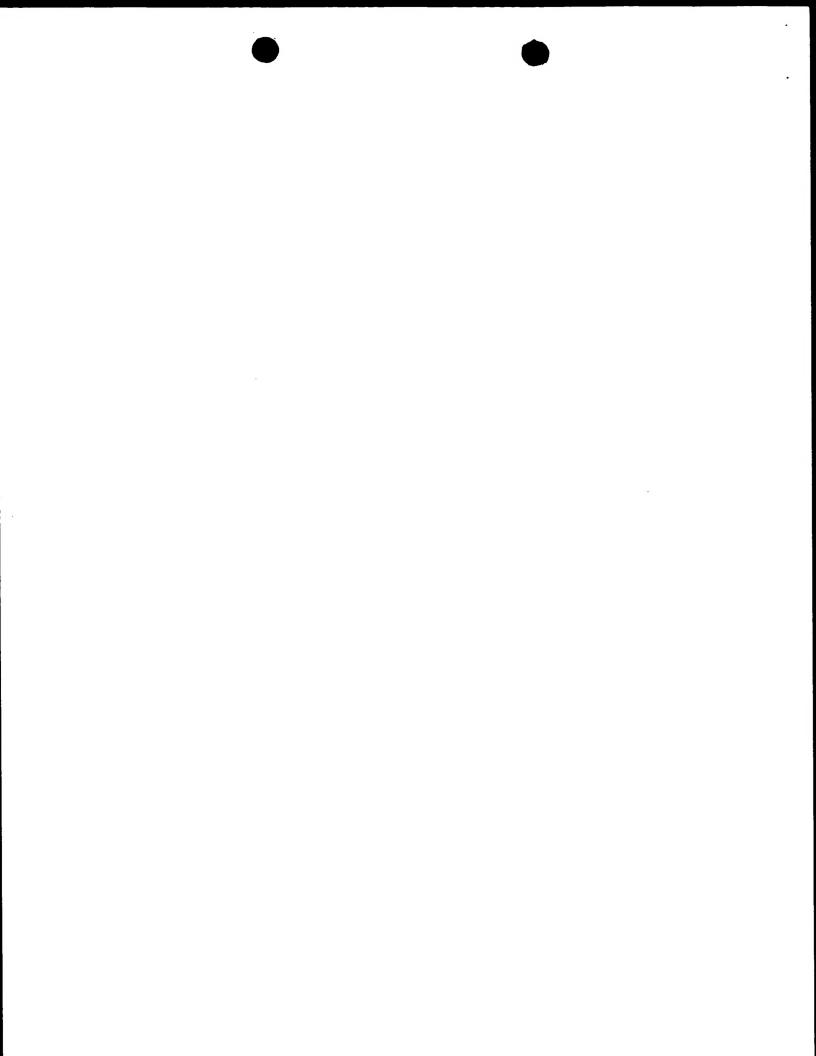
30

Als Blendmaterial, d. h. als weiteres Polymer, mit dem das antimikrobielle Polymer vermischt wird, kommen z. B. Polyurethane, PVC, Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, Polysiloxane, Polystyrole, Polyacrylate, Polymethacrylate oder technische Kunststoffe, wie z. B. Polyamide oder Polyterephahate, in Frage. Um eine ausreichende antimikrobielle Wirkung eines Polymerblends zu erhalten, sollte der Anteil an dem erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymer 0,2 bis 90, bevorzugt 40-90 Gew.-% betragen.

Die Herstellung der antimikrobiell wirksamen Polymerblends kann prinzipiell durch alle in der Technik bekannten Verfahren, wie sie z. B. in "H. G.-Elias, Makromoleküle, Bd. 2, 5. Auflage, S. 620 ff.", ausführlich beschrieben werden, durchgeführt werden. So werden z. B. beim Schemlzmischen zweier vorgebildeter Polymere die als Granulat oder Pulver vorliegenden Polymere auf Walzenstühlen, in Knetern oder mit Extrudern vermischt. Bei Thermoplasten wird dazu über die Glas- bzw. Schmelztemperaturen erwärmt. Beim Lösungsmischen geht man von unabhängig hergestellten Lösungen der beiden Polymeren im gleichen Lösungsmittel aus.

Es ist in speziellen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung möglich, dass der Anteil des einen oder mehreren antimikrobiellen Polymeren in einem Blend geringer als 40-90 Gew.-%, wie z. B. 0.2-70, bevorzugt 0,2 bis 30, besonders bevorzugt 0,2 bis 15, ganz besonders bevorzugt 0,2-10 Gew.-% ist.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der antimikrobiellen Polymeren



bzw. Polymerblends ist die radikalische Polymerisation von Monomeren der Formel I in Lösung mit einem Radikalstarter. Die so erhaltenen antimikrobiellen Polymere können ggf. nach Vermischen mit weiteren Polymeren nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, auf eine Oberfläche aufgebracht werden. Als Lösemittel haben sich Ethanol,
Methanol, Wasser-Alkohol-Gemische, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Polymeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Lösungen mit Polymergehalten von 3 bis 20 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der
Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 μm betragen können.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymerblends auch als Schmelze, z. B. durch Coextrusion, durch Tauchen, Aufsprühen oder Lackieren auf die Substrate aufgebracht werden.

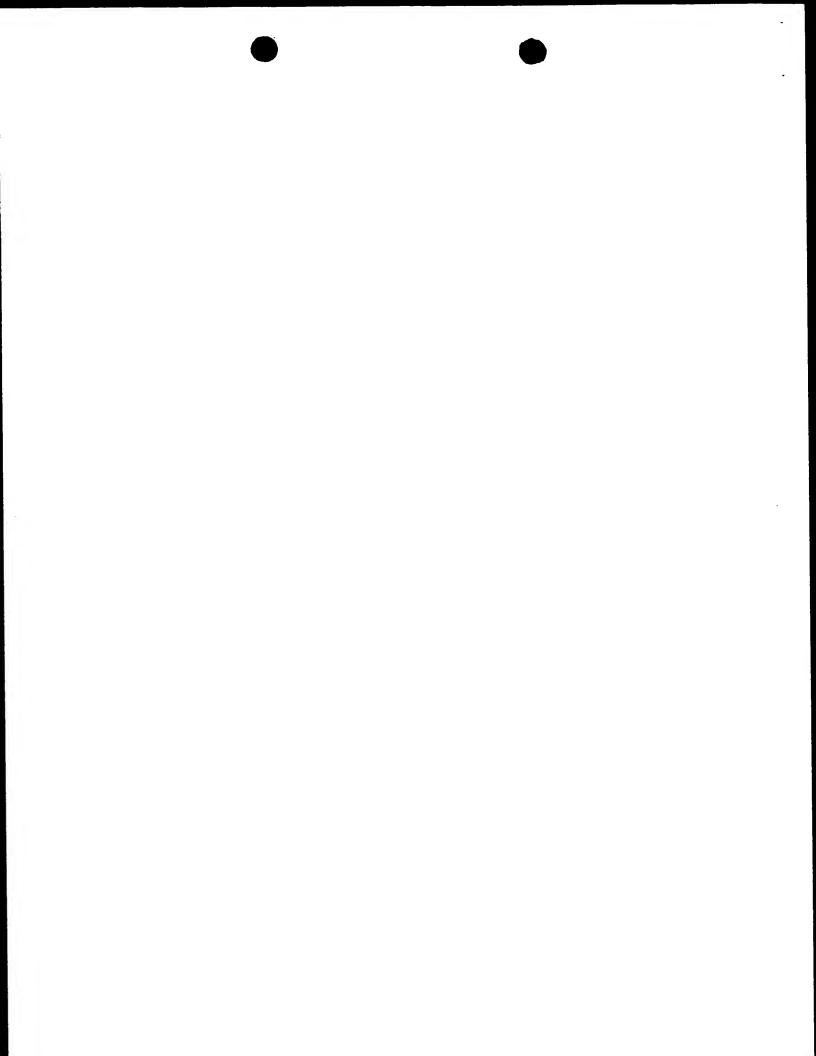
Desweiteren lassen sich die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymerblends auch als Additive und Komponenten für die Formulierung von Polymerblends, Farben, Lacken und Bioziden einsetzen.

Im Falle der Polymerblends ist eine besonders vorteilhafte Compoundierung durch die Extrusion, gegebenenfalls auch durch eine Coextrusion mit weiteren Polymeren möglich.

Werden erfindungsgemäße Polymerblends als Additiv oder Komponente in Farben, Lacken oder Bioziden verwendet, können weit geringere Konzentrationen z. B. im unteren Prozentbzw. Promillebereich ausreichend sein.

## Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymerblends zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse

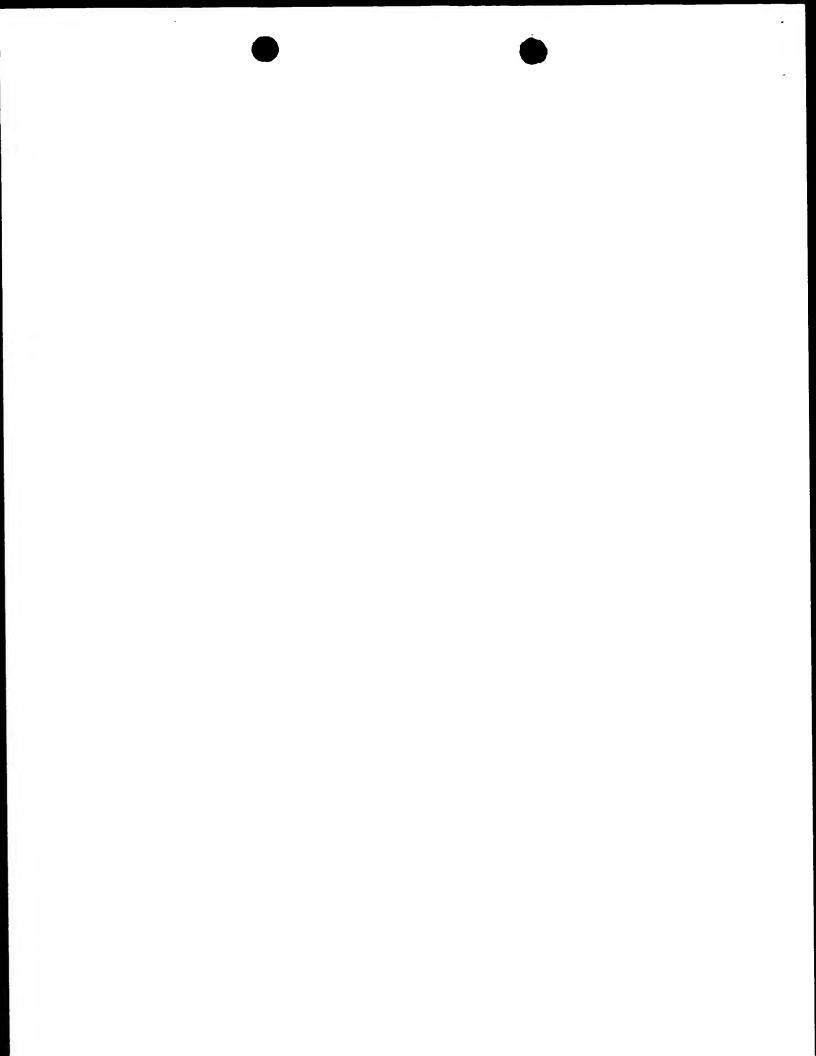


können erfindungsgemäße antimikrobielle Polymere enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäßen Polymeren beschichtete Oberflächen aufweisen oder mit erfindungsgemäßen Polymeren in Form eines Polymerblends verarbeitet wurden.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlagen, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen – und behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Die erfindungsgemäßen Polymerblends können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Polymerblends sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

- 20 Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
  - Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz, Zeltplanen, textile Gewebe
  - Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
  - Maschinenteile: Klimaanlagen, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
  - Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten.









Die Polymerblends können ebenfalls als Lackadditiv im maritimen Bereich, insbesondere bei der Vermeidung von Seepockenlarven auf Schiffsrümpfen, allgemein als Additiv in einen Antifoulinganstrich, hier inbesondere in salzhaltigen Seewasser, verwendet werden.

Daneben können die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymerblends Anwendung als Additive in der Formulierung kosmetischer Erzeugnisse, wie z.B. für Pasten und Salben, finden. Hier kann der Anteil an erfindungsgemäßen Polymerblends, je nach Wirksamkeit des Polymeren und der Formulierung bis in den unteren Prozent- bzw. Promillebereich abgesenkt werden.

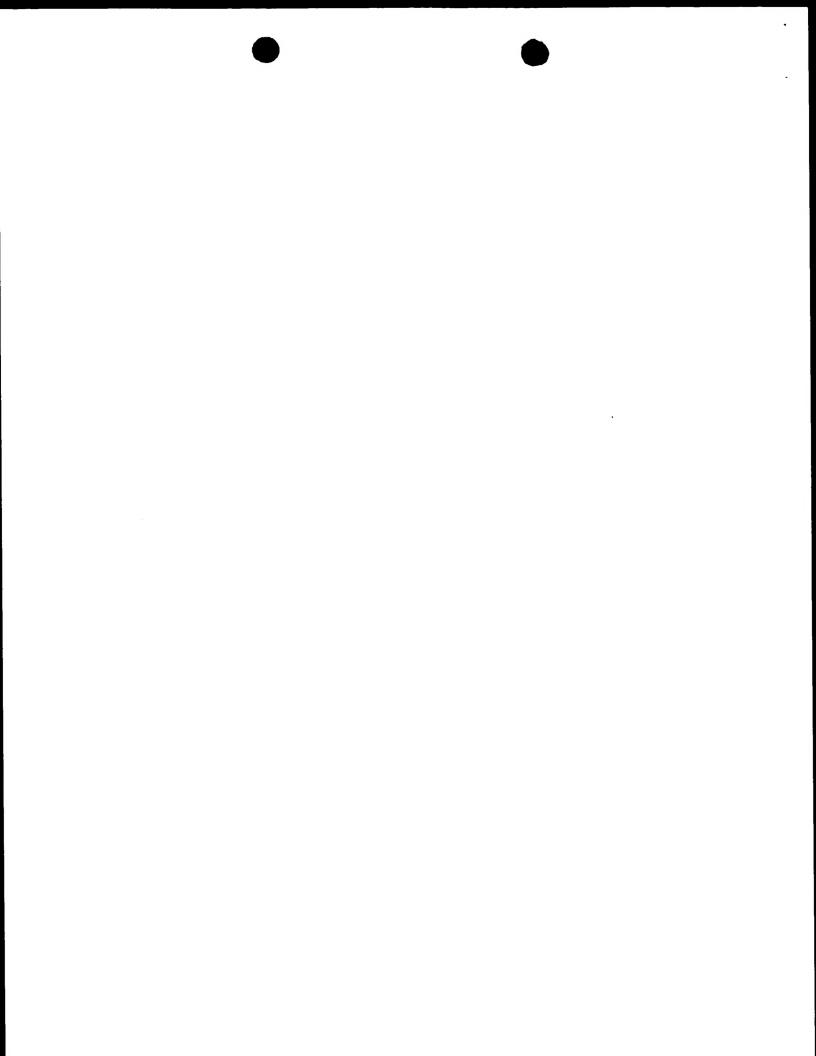
10

15

Weiterhin finden die erfindungsgemäßen Polymerblends als Biofoulinginhibitor in Kühlkreisläufen Verwendung. Zur Vermeidung von Schäden an Kühlkreisläufen durch Algenoder Bakterienbefall müssen diese häufig gereinigt bzw. entsprechend überdimensioniert gebaut werden. Die Zugabe von mikrobiziden Substanzen wie Formalin ist bei offenen Kühlsystemen, wie sie bei Kraftwerken oder chemischen Anlagen üblich sind, nicht möglich. Andere mikrobizide Substanzen sind oft stark korrosiv oder schaumbildend, was einen Einsatz in solchen Systemen verhindert.

- Dagegen ist möglich, erfindungsgemäße Polymerblends mit den genannten weiteren Polymeren in fein dispergierter Form in das Brauchwasser einzuspeisen. Die Bakterien werden an den antimikrobiellen Polymeren abgetötet und falls erforderlich, durch Abfiltrieren des dispergierten Blends aus dem System entfernt. Eine Ablagerung von Bakterien oder Algen an Anlagenteilen kann so wirksam verhindert werden. Hieraus resultiert ein völlig neuartiges Verfahren zur Vermeidung bzw. Verringerung von Bifouling in Brauchwassersystemen.
  - Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind daher Verfahren zur Entkeimung von Kühlwasserströmen, bei dem dem Kühlwasser antimikrobielle Polymere oder deren Polymerblends in dispergierter Form zugesetzt werden. Kühlwasser im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle Brauchwasserströme, die zu Heiz- oder Kühlzwecken in geschlossenen oder offenen Kreislaufsystemen eingesetzt werden.

6









8

Die dispergierte Form der Blends kann im Herstellungsverfahren selbst z. B. durch Emulsionspolymerisation, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation oder nachträglich durch Vermahlen z. B. in einer Strahlmühle erhalten werden. Bevorzugt werden die so gewonnenen Partikel in einer Größenverteilung von 0,001 bis 3 mm (als Kugeldurchmesser) eingesetzt, so dass einerseits eine große Oberfläche zur Abtötung der Bakterien oder Algen zur Verfügung steht, andererseits da wo erforderlich, die Abtrennung vom Kühlwasser z. B. durch Filtrieren einfach möglich ist. Das Verfahren kann z. B. so ausgeübt werden, das kontinuierlich ein Teil (5-10 %) der eingesetzten Blends aus dem System entfernt und durch eine entsprechende Menge an frischem Material ersetzt wird. Alternativ kann unter Kontrolle der Keimzahl des Wassers bei Bedarf weiteres antimikrobielles Copolymer/Blend zugegeben werden. Als Einsatzmenge genügen – je nach Wasserqualität – 0,1-100 g antimikrobielles Blend pro m³ Kühlwasser.

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der mit erfindungsgemäßen Polymerblends an der Oberfläche modifizierten Polymersubstraten zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

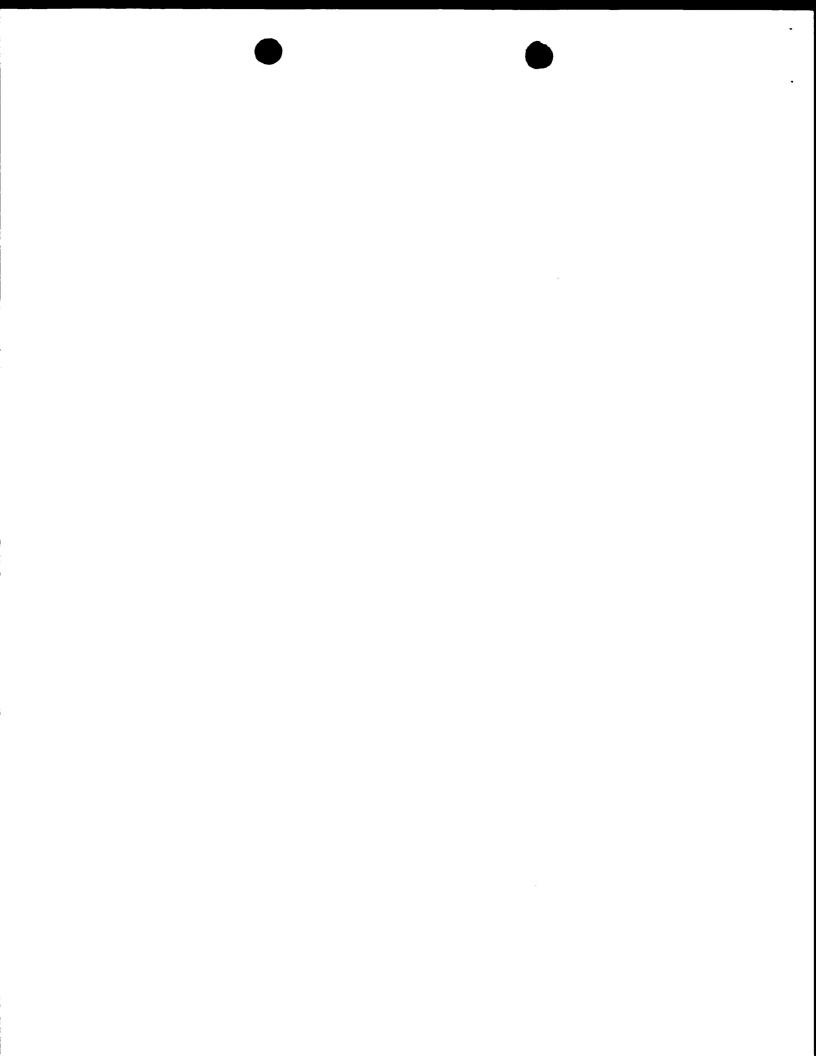
25

30

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

#### Beispiel 1:

GEANDELTES CLIVIT



# Patentansprüche:

- Antimikrobieller Polymerblend, dadurch gekennzeichnet,
- dass ein oder mehrere antimikrobielle Polymere, erhältlich jeweils durch Polymerisation eines Monomeren der Formel I

$$H_2C$$
 $X-R2-N$ 
 $R4$ 

10 mit

15

 $R1 = -H \text{ oder } -CH_3$ 

R2 = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

R3 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und

R4 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen,

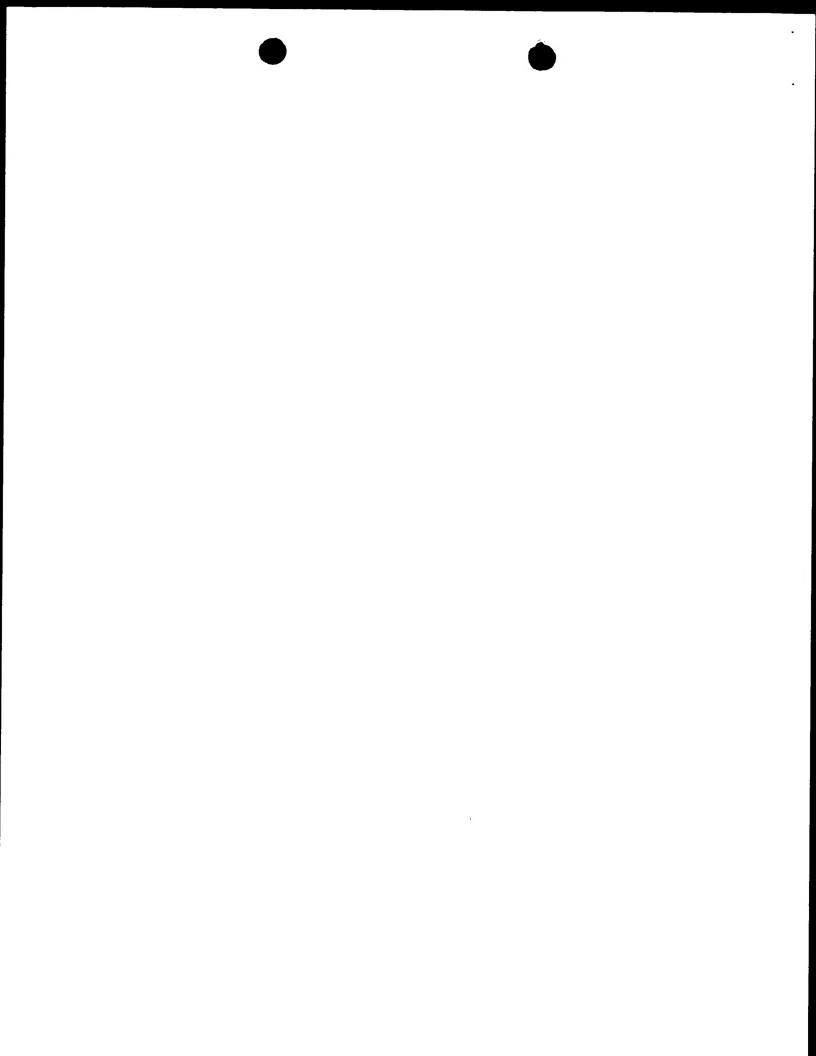
R5 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen,

X = O, NH, NR5

mit mindestens einem weiteren Polymeren unter der Ausnahme von Celluloseacetatbutyrat und Polyestern gemischt wird.

- 2. Antimikrobieller Polymerblend nach Anspruch 1,
- dass der Polymerblend zu einem Anteil von 0,2 bis 90 Gew.-% aus einem oder mehreren antimikrobiellen Polymeren besteht.
  - 3. Antimikrobielle Polymerblends nach Anspruch 1 oder 2,
- 30 dadurch gekennzeichnet,

GEÂNDERTES BLATT









32

dass als Monomer der Formel I Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminomethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, Methacrylsäure-3-diethylaminopropylamid, Acrylsäure-3-diethylaminopropylamid eingesetzt werden.

- 4. Antimikrobielle Polymerblends nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
- dass als Monomer der Formel I Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Methacrylsäure-3-diethylaminopropylamid, Acrylsäure-3-diethylaminopropylamid, Acrylsäure-3-diethylaminopropylamid eingesetzt werden.
- 5. Antimikrobieller Polymerblend nach Anspruch 1 bis 4
   dadurch gekennzeichnet,
   dass als weiteres Polymer Polyurethane, Polyolefine, Polyethylen, Polypropylen,

   20 Polysiloxane, Polystyrol, Polyacrylate, Polymethylmethacrylat, PVC, Polyamide oder Polyterephthalate eingesetzt werden.
  - 6. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln.
  - 7. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Hygieneartikeln.
  - 8. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 in Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.
    - 9. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einer der Ansprüche 1 bis 5 in Biozidformulierungen.

REANDERTES BLATT

2

25

30

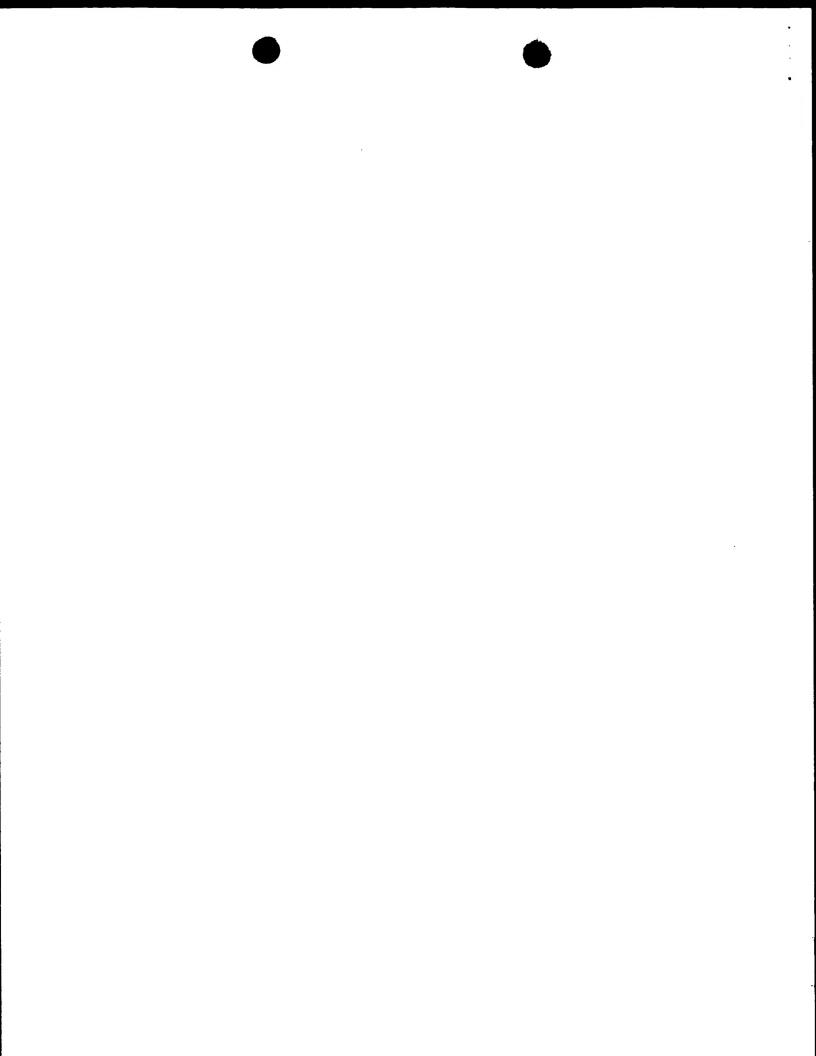






- 10. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Folien, Planen, Geweben und Fasern.
- 5 11. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 in Formulierungen für Salben und Pasten.
  - 12. Verfahren zur Entkeimung von Kühlwasserströmen, dadurch gekennzeichnet,
- dass dem Kühlwasser antimikrobielle Polymerblends gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 in dispergierter Form zugesetzt werden.

GEÂNDENTES BLATT GEÂNDENTES BLATT



# Antimikrobielle Zusatzstoffe

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, die durch Polymerisation von Acryloxyalkylaminen erhalten werden. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und Verwendung dieser antimikrobiellen Polymere.

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbelund Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

So offenbart z. B. die US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Copolymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langWO 01/18077 PCT/EP00/06501

2

same Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige "minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus der europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 ist weiterhin bekannt, daß Copolymere 10 sekundärer einem Methacrylsäureester mit tert.-Butylaminoethylmethacrylat, von unerwünschten Eigenschaften besitzen. Um mikrobizide Aminofunktion. inhärent Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln. Diese sollen als Beschichtung oder Überzugsmaterial die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

20

25

30

Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Homopolymerisation von Acryloxyalkylaminen oder Methacryloxyalkylaminen Polymere erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid sind, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigen. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen. Für die antimikrobielle Wirkung dieser Homopolymere ist selbstverständlich die Oberfläche der Polymeren wichtig.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Polymere, die durch Polymerisation eines Monomeren der Formel I

$$H_2C$$
 $X-R2-N$ 
 $R3$ 
 $R4$ 

mit

 $R1 = -H \text{ oder } -CH_3$ 

5 R2 = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

R3 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und

R4 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen,

R5 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen,

X = O, NH, NR5

erhalten werden.

15

25

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren sind insbesondere Acryloyloxyalkylamine (X = O) und Alkylaminoacrylamide (X = NH) geeignet.

Die Reste R3 und R4 können gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen besitzen. Sofern R3 und/oder R4 Kohlenwasserstoffgruppen bezeichnen, können dies insbesondere Methyl-, Ethyl-, i-Propyl-, n-Propyl oder tert.-Butylgruppen sein.

Bevorzugt werden als Monomere der Formel I Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminomethylester,

Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, Methacrylsäure-3-diethylaminopropylamid, Acrylsäure-3-diethylaminopropylamid eingesetzt.

WO 01/18077 PCT/EP00/06501

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere können durch Homopolymerisation von Monomeren der Formel I erhalten werden. Zweckmäßig erfolgt die radikalische Polymerisation chemisch durch einen Radikalstarter oder strahleninduziert. Typische Vorgehensweisen sind in den Beispielen beschrieben.

5

10

15

20

25

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind antimikrobielle Polymerblends, die durch Mischen eines oder mehreren antimikrobiellen Polymeren, erhältlich jeweils durch Polymerisation von Monomeren der Formel I, wobei R1, R2, R3, R4, R5 und X die bereits genannten Bedeutungen besitzen, mit mindestens einem weiteren Polymeren hergestellt werden.

Als Blendmaterial, d. h. als weiteres Polymer, mit dem das erfindungsgemäße Polymer vermischt wird, kommen z. B. Polyurethane, PVC, Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, Polysiloxane, Polystyrole, Polyacrylate, Polymethacrylate oder technische Kunststoffe, wie z. B. Polyamide oder Polyterephahate, in Frage. Um eine ausreichende antimikrobielle Wirkung eines Polymerblends zu erhalten, sollte der Anteil an dem erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymer 0,2 bis 90, bevorzugt 40-90 Gew.-% betragen.

Die Herstellung der antimikrobiell wirksamen Polymerblends kann prinzipiell durch alle in der Technik bekannten Verfahren, wie sie z. B. in "H. G.-Elias, Makromoleküle, Bd. 2, 5. Auflage, S. 620 ff.", ausführlich beschrieben werden, durchgeführt werden. So werden z. B. beim Schemlzmischen zweier vorgebildeter Polymere die als Granulat oder Pulver vorliegenden Polymere auf Walzenstühlen, in Knetern oder mit Extrudern vermischt. Bei Thermoplasten wird dazu über die Glas- bzw. Schmelztemperaturen erwärmt. Beim Lösungsmischen geht man von unabhängig hergestellten Lösungen der beiden Polymeren im gleichen Lösungsmittel aus.

Es ist in speziellen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung möglich, dass der Anteil des einen oder mehreren erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymeren in einem Blend geringer als 40-90 Gew.-%, wie z. B. 0.2-70, bevorzugt 0,2 bis 30, besonders bevorzugt 0,2 bis 15, ganz besonders bevorzugt 0,2-10 Gew.-% ist.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymeren

20

bzw. Polymerblends ist die radikalische Polymerisation von Monomeren der Formel I in Lösung mit einem Radikalstarter. Die so erhaltenen antimikrobiellen Polymere können ggf. nach Vermischen mit weiteren Polymeren nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, auf eine Oberfläche aufgebracht werden. Als Lösemittel haben sich Ethanol, Methanol, Wasser-Alkohol-Gemische, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Polymeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Lösungen mit Polymergehalten von 3 bis 20 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 μm betragen können.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. Polymerblends auch als Schmelze, z. B. durch Coextrusion, durch Tauchen, Aufsprühen oder Lackieren auf die Substrate aufgebracht werden.

Desweiteren lassen sich die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. Polymerblends auch als Additive und Komponenten für die Formulierung von Polymerblends, Farben, Lacken und Bioziden einsetzen.

Im Falle der Polymerblends ist eine besonders vorteilhafte Compoundierung durch die Extrusion, gegebenenfalls auch durch eine Coextrusion mit weiteren Polymeren möglich.

Werden erfindungsgemäße Polymere bzw. Polymerblends als Additiv oder Komponente in Farben, Lacken oder Bioziden verwendet, können weit geringere Konzentrationen z. B. im unteren Prozent- bzw. Promillebereich ausreichend sein.

# Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. Polymerblends zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse

15

können erfindungsgemäße antimikrobielle Polymere enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäßen Polymeren beschichtete Oberflächen aufweisen oder mit erfindungsgemäßen Polymeren in Form eines Polymerblends verarbeitet wurden.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlagen, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen – und behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Die erfindungsgemäßen Polymere bzw. Polymerblends können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Polymerblends sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

- 20 Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
  - Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz, Zeltplanen, textile Gewebe
  - Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
  - Maschinenteile: Klimaanlagen, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
  - Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten.

WO 01/18077 PCT/EP00/06501

Die Polymere bzw. Polymerblends können ebenfalls als Lackadditiv im maritimen Bereich, insbesondere bei der Vermeidung von Seepockenlarven auf Schiffsrümpfen, allgemein als Additiv in einen Antifoulinganstrich, hier inbesondere in salzhaltigen Seewasser, verwendet werden.

5

10

15

30

Daneben können die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. Polymerblends Anwendung als Additive in der Formulierung kosmetischer Erzeugnisse, wie z.B. für Pasten und Salben, finden. Hier kann der Anteil an erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Polymerblends, je nach Wirksamkeit des Polymeren und der Formulierung bis in den unteren Prozent- bzw. Promillebereich abgesenkt werden.

Weiterhin finden die erfindungsgemäßen Polymere bzw. Polymerblends als Biofoulinginhibitor in Kühlkreisläufen Verwendung. Zur Vermeidung von Schäden an Kühlkreisläufen durch Algen- oder Bakterienbefall müssen diese häufig gereinigt bzw. entsprechend überdimensioniert gebaut werden. Die Zugabe von mikrobiziden Substanzen wie Formalin ist bei offenen Kühlsystemen, wie sie bei Kraftwerken oder chemischen Anlagen üblich sind, nicht möglich. Andere mikrobizide Substanzen sind oft stark korrosiv oder schaumbildend, was einen Einsatz in solchen Systemen verhindert.

Dagegen ist möglich, erfindungsgemäße Polymere oder deren Blends mit den genannten weiteren Polymeren in fein dispergierter Form in das Brauchwasser einzuspeisen. Die Bakterien werden an den antimikrobiellen Polymeren abgetötet und falls erforderlich, durch Abfiltrieren des dispergierten Polymeren/Blends aus dem System entfernt. Eine Ablagerung von Bakterien oder Algen an Anlagenteilen kann so wirksam verhindert werden. Hieraus resultiert ein völlig neuartiges Verfahren zur Vermeidung bzw. Verringerung von Bifouling in Brauchwassersystemen.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind daher Verfahren zur Entkeimung von Kühlwasserströmen, bei dem dem Kühlwasser antimikrobielle Polymere oder deren Polymerblends in dispergierter Form zugesetzt werden. Kühlwasser im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle Brauchwasserströme, die zu Heiz- oder Kühlzwecken in geschlossenen oder offenen Kreislaufsystemen eingesetzt werden.

15

20

30

Die dispergierte Form der Copolymere bzw. deren Blends kann im Herstellungsverfahren selbst z. B. durch Emulsionspolymerisation, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation oder nachträglich durch Vermahlen z. B. in einer Strahlmühle erhalten werden. Bevorzugt werden die so gewonnenen Partikel in einer Größenverteilung von 0,001 bis 3 mm (als Kugeldurchmesser) eingesetzt, so dass einerseits eine große Oberfläche zur Abtötung der Bakterien oder Algen zur Verfügung steht, andererseits da wo erforderlich, die Abtrennung vom Kühlwasser z. B. durch Filtrieren einfach möglich ist. Das Verfahren kann z. B. so ausgeübt werden, das kontinuierlich ein Teil (5-10 %) der eingesetzten Copolymere/Blends aus dem System entfernt und durch eine entsprechende Menge an frischem Material ersetzt wird. Alternativ kann unter Kontrolle der Keimzahl des Wassers bei Bedarf weiteres antimikrobielles Copolymer/Blend zugegeben werden. Als Einsatzmenge genügen – je nach Wasserqualität – 0,1-100 g antimikrobielles Copolymer bzw. deren Blends pro m³ Kühlwasser.

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der mit erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Polymerblends an der Oberfläche modifizierten Polymersubstraten zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämme und Verpakkungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

Die für die antimikrobiellen Polymere genannten Verwendungen gelten entsprechend für die erfindungsgemäßen Polymerblends.

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

#### Beispiel 1:

60 ml 2-Diethylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,74 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

# 10 Beispiel 1a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 1b:

15

20

25

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>3</sup> abgefallen.

#### Beispiel 2:

90 ml Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,745 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

# Beispiel 2a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

#### Beispiel 2b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>2</sup> abgefallen.

#### **Beispiel 3:**

10

15

20

20 ml Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester (Fa. Aldrich) und 70 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,2 g Azobisisobutyronitril gelöst in 5 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

#### Beispiel 3a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>3</sup> abgefallen.

#### Beispiel 3b:

30 0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>3</sup> abgefallen.

# **Beispiel 4:**

10 g des Polymeren aus Beispiel 1 werden auf 165 °C erhitzt. Anschließend vermischt man dieses erhitzte Polymer mit 3 g Polymethylmethacrylat (Fa. Aldrich), welches zuvor ebenfalls auf 165 °C erhitzt wurde. Die beiden Polymere werden inständig vermischt und mit einer Rate von 20 °C pro Stunde bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

# Beispiel 4a:

10 0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>3</sup> abgefallen.

## 15 Beispiel 4b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>4</sup> abgefallen.

# Beispiel 5:

20

25

30

90 ml Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,745 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 11 entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 5 g des Produktes werden in 32 g Di-isononylphthalat gelöst. Anschließend werden dieser Mischung 64 g Polyvinylchloridgranulat zugegeben und die Mischung innig verrührt bis sie pastös wird. 20 g der erhaltenen Paste werden mit einem Rakel

so auf eine Metallplatte aufgestrichen, daß sich eine Schichtdicke von 0,7 mm Dicke einstellt. Die Platte mit der daraufliegenden Paste wird dann für 2 Minuten auf 200 °C erhitzt, wobei die Paste geliert und eine Weich-PVC-Folie entsteht.

## Beispiel 5a:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 5 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

#### Beispiel 5b:

10

15

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 5 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Pseudomonas aeruginosa mehr nachweisbar.

#### Beispiel 6:

90 ml Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,745 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 32 g Di-isononylphthalat gelöst. Anschließend werden dieser Mischung 64 g Polyvinylchloridgranulat zugegeben und die Mischung innig verrührt bis sie pastös wird. 20 g der erhaltenen Paste werden mit einem Rakel so auf eine Metallplatte aufgestrichen, daß sich eine Schichtdicke von 0,7 mm Dicke einstellt. Die Platte mit der daraufliegenden Paste wird dann für 2 Minuten auf 200 °C erhitzt, wobei die

Paste geliert und eine Weich-PVC-Folie entsteht.

#### Beispiel 6a:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 6 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

# 10 Beispiel 6b:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 6 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>3</sup> abgefallen.

#### Beispiel 7:

20

90 ml Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,745 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfallt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 5 g des Produktes werden in 95 g eines Acryllacks mit der Bezeichnung Rowacryl G-31293 der Firma ROWA eingerührt.

#### Beispiel 7a:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit dem so behandelten Acryllack aus Beispiel 7 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite

nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

5

#### Beispiel 7b:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit dem so behandelten Acryllack aus Beispiel 7 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Pseudomonas aeruginosa mehr nachweisbar.

# 15 **Beispiel 8:**

20

25

90 ml Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,745 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 98 g eines Acryllacks mit der Bezeichnung Rowacryl G-31293 der Firma ROWA eingerührt.

# Beispiel 8a:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit dem so behandelten Acryllack aus Beispiel 8 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1

ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

15

## Beispiel 8b:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit dem so behandelten Acryllack aus Beispiel 8 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>3</sup> abgefallen.

#### Beispiel 9:

90 ml Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,745 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 5 g des Produktes werden in 95 g Plextol D 510 der Firma PolymerLatex, einer wäßrigen Dispersion eines Methacrylsäureester-/Acrylsäureester-Copolymerisates, eingerührt.

25

#### Beispiel 9a:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 9 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach

Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

# Beispiel 9b:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 9 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>2</sup> abgefallen.

#### Beispiel 10:

15

20

30

90 ml Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,745 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 98 g Plextol D 510 der Firma PolymerLatex, einer wäßrigen Dispersion eines Methacrylsäureester-/Acrylsäureester-Copolymerisates, eingerührt.

#### 25 Beispiel 10a:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 10 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

## Beispiel 10b:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 10 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35 °C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>2</sup> abgefallen.

10

15

20

#### Beispiel 11:

90 ml Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,745 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 1 g des Produktes werden in 99 g Ethanol gelöst. In diese Lösung werden sechs Baumwollpads mit je 3 cm Durchmesser für 1 Sekunde eingetaucht, entnommen und 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.

#### Beispiel 11a:

Je ein beschichtetes Baumwollpad aus Beispiel 11 wird mit Chlorella sp., Trentepohlia sp., Gloeocapsa sp. Calothrix sp. und Aspergilus niger beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist bei keinem der beschichteten Wattepads ein Bewuchs feststellbar.

#### 30 Beispiel 12:

60 ml 2-Diethylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,74 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das

Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 10 g Tetrahydrofuran gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50°C für 24 Stunden getrocknet.

# 10 Beispiel 12a:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 12 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

#### Beispiel 12b:

15

20

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 12 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Pseudomonas aeruginosa mehr nachweisbar.

#### Beispiel 13:

90 ml Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,745 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei

50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 10 g Tetrahydrofuran gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50°C für 24 Stunden getrocknet.

# 5 Beispiel 13a:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 13 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

## Beispiel 13b.

10

15

20

25

30

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 13 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Pseudomonas aeruginosa mehr nachweisbar.

#### Beispiel 14:

20 ml Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester (Fa. Aldrich) und 70 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,2 g Azobisisobutyronitril gelöst in 5 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 10 g Tetrahydrofuran gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50°C für 24 Stunden getrocknet.

## Beispiel 14a:

WO 01/18077 PCT/EP00/06501

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 14 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

## Beispiel 14b:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 14 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 8 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Pseudomonas aeruginosa mehr nachweisbar.

#### Beispiel 15:

10 g des Polymeren aus Beispiel 1 werden auf 165 °C erhitzt. Anschließend vermischt man dieses erhitzte Polymer mit 3 g Polymethylmethacrylat (Fa. Aldrich), welches zuvor ebenfalls auf 165 °C erhitzt wurde. Die beiden Polymere werden inständig vermischt, auf eine Aluminiumplatte mit 0,5 cm Dicke und 2 mal 2 cm Größe aufgebracht und mit einer Rate von 20 °C pro Stunde bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 15a:

20

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 15 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

## Beispiel 15b:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 15 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 8 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf

dieser Zeit sind keine Keime von Pseudomonas aeruginosa mehr nachweisbar

# Beispiel 16:

50 ml Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 10 g Tetrahydrofuran gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50°C für 24 Stunden getrocknet.

15

20

25

## Beispiel 16a:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 16 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

#### Beispiel 16b:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 16 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>3</sup> Keime pro ml abgenommen.

## 30 Beispiel 17:

50 ml Diethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,6 g

Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 10 g Tetrahydrofuran gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50°C für 24 Stunden getrocknet.

10

15

20

30

# Beispiel 17a:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 17 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

# Beispiel 17b:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 17 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>3</sup> Keime pro ml abgenommen.

# 25 **Beispiel 18:**

45 ml Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das

WO 01/18077

Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 10 g Tetrahydrofuran gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50°C für 24 Stunden getrocknet.

23

PCT/EP00/06501

5

# Beispiel 18a:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 18 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

# Beispiel 18b:

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 18 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 8 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>4</sup> Keime pro ml abgenommen.

#### 20 Beispiel 19:

10 g des Polymeren aus Beispiel 16 werden auf 165° C erhitzt. Anschließend vermischt man dieses erhitzte Polymer mit 3 g Polymethylmethacrylat (Fa. Aldrich), welches zuvor ebenfalls auf 165° C erhitzt wurde. Die beiden Polymere werden inständig vermischt, auf eine Aluminiumplatte mit 0,5 cm Dicke und 2 mal 2 cm Größe aufgebracht und mit einer Rate von 20° C pro Stunde bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 19a:

25

# Die Aluminiumplatte aus Beispiel 19 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf

dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

WO 01/18077 PCT/EP00/06501

24

Beispiel 19b:

5

10

15

20

30

Die Aluminiumplatte aus Beispiel 19 wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 8 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>4</sup> Keime pro ml abgenommen.

# Beispiel 20:

50 ml Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. 6 g des Produktes werden in 32 g Diisononylphthalat gelöst. Anschließend werden dieser Mischung 64 g Polyvinylchloridgranulat zugegeben, wobei die Mischung innig verrührt bis sie pastös wird. 20 g der erhaltenen Paste werden mit einem Rakel so auf eine Metallplatte aufgestrichen, daß siech eine Schichtdicke von 0,7 mm Dicke einstellt. Die Platte mit der daraufliegenden Paste wird dann für 2 Minuten auf 200° C erhitzt, wobei die Paste geliert und eine Weich-PVC-Folie entsteht.

# Beispiel 20a:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 20 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 20b:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 20 wird auf den Boden eines

PCT/EP00/06501

Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>4</sup> Keime pro ml abgenommen.

25

Daismi

5

10

#### Beispiel 21:

50 ml Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 32 g Diisononylphthalat gelöst. Anschließend werden dieser Mischung 64 g Polyvinylchloridgranulat zugegeben, wobei die Mischung innig verrührt bis sie pastös wird. 20 g der erhaltenen Paste werden mit einem Rakel so auf eine Metallplatte aufgestrichen, daß siech eine Schichtdicke von 0,7 mm Dicke einstellt. Die Platte mit der daraufliegenden Paste wird dann für 2 Minuten auf 200° C erhitzt, wobei die Paste geliert und eine Weich-PVC-Folie entsteht.

20

25

15

#### Beispiel 21a:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 21 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

# Beispiel 21b:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 21 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die

Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

## Beispiel 22:

10

15

20

30

50 ml Diethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 32 g Diisononylphthalat gelöst. Anschließend werden dieser Mischung 64 g Polyvinylchloridgranulat zugegeben, wobei die Mischung innig verrührt bis sie pastös wird. 20 g der erhaltenen Paste werden mit einem Rakel so auf eine Metallplatte aufgestrichen, daß siech eine Schichtdicke von 0,7 mm Dicke einstellt. Die Platte mit der daraufliegenden Paste wird dann für 2 Minuten auf 200° C erhitzt, wobei die Paste geliert und eine Weich-PVC-Folie entsteht.

# Beispiel 22a:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 22 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

# 25 Beispiel 22b:

Ein 3 mal 3 cm großes Stück der Weich-PVC-Folie aus Beispiel 22 wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>3</sup> abgefallen.

## Beispiel 23:

50 ml Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. 5 g des Produktes werden in 95 g eines Acryllacks mit der Bezeichnung Rowacryl G-31293 der Firma ROWA eingerührt.

10

15

25

# Beispiel 23a:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit dem so behandelten Acryllack aus Beispiel 23 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35° C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

#### 20 Beispiel 23b:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit dem so behandelten Acryllack aus Beispiel 23 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35° C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>4</sup> abgefallen.

#### Beispiel 24:

45 ml Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft.

Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 98 g eines Acryllacks mit der Bezeichnung Rowacryl G-31293 der Firma ROWA eingerührt.

# Beispiel 24a:

10

15

20

25

30

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit dem so behandelten Acryllack aus Beispiel 24 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35° C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

# Beispiel 24b:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit dem so behandelten Acryllack aus Beispiel 24 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35° C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>3</sup> abgefallen.

Beispiel 25:

50 ml Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan

gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. 5 g des Produktes werden in 95 g Plextol D 510 der Firma PolymerLatex, einer wäßrigen Dispersion eines Methacrylsäureester-/Acrylsäureester-Copolymerisates, eingerührt.

## Beispiel 25a:

5

10

20

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 25 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35° C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

## 15 Beispiel 25b:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 25 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35° C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10<sup>7</sup> auf 10<sup>4</sup> abgefallen.

#### Beispiel 26:

45 ml Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich) und 250 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,6 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1,5 l Cyclohexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. 2 g des Produktes werden in 98 g Plextol D 510 der Firma PolymerLatex, einer wäßrigen Dispersion eines Methacrylsäureester-

/Acrylsäureester-Copolymerisates, eingerührt.

# Beispiel 26a:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 26 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35° C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

## Beispiel 26b:

Mittels eines Pinsels wird eine 5 mal 5 cm große Alumiumplatte mit der so behandelten Dispersion aus Beispiel 26 bestrichen und im Anschluß im Trockenschrank bei 35° C für die Dauer von 24 Stunden getrocknet. Diese Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

15

10

## Patentansprüche:

1. Antimikrobielle Polymere, erhältlich durch Polymerisation eines Monomeren der Formel I

$$H_2C$$
 $X-R2-N$ 
 $R4$ 
 $(I)$ 

mit

5

10

15

25

30

 $R1 = -H \text{ oder } -CH_3$ 

R2 = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

R3 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und

R4 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen,

R5 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen,

X = O, NH, NR5.

- 2. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1,
- 20 dadurch gekennzeichnet,

daß als Monomer der Formel I Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminomethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, Methacrylsäure-3-diethylaminopropylamid, Acrylsäure-3-diethylaminopropylamid, Acrylsäure-3-diethylaminopropylamid eingesetzt werden.

 Antimikrobielles Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

dass als Monomer der Formel I Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester,

10

30

Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminoethylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, Methacrylsäure-3-diethylaminopropylamid, Acrylsäure-3-diethylaminopropylamid eingesetzt werden.

# 4. Antimikrobieller Polymerblend,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein oder mehrere antimikrobielle Polymere, erhältlich jeweils durch Polymerisation eines Monomeren der Formel I

$$H_2C$$
 $X-R2-N$ 
 $R4$ 

mit

 $R1 = -H \text{ oder } -CH_3$ 

R2 = verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

R3 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7
Kohlenstoffatomen und

20 R4 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen,

R5 = H, verzweigter oder unverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen,

X = O, NH, NR5

25 mit mindestens einem weiteren Polymeren gemischt wird.

5. Antimikrobieller Polymerblend nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Polymerblend zu einem Anteil von 0,2 bis 90 Gew.-% aus einem oder mehreren antimikrobiellen Polymeren besteht.

15

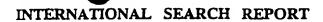
25

- 6. Antimikrobieller Polymerblend nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass als weiteres Polymer Polyurethane, Polyolefine, Polyethylen, Polypropylen, Polysiloxan, Polystyrol, Polyacrylate, Polymethylmethacrylat, PVC, Polyamid oder Polyterephthalat eingesetzt wird.
- 7. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln.
- 8. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Hygieneartikeln.
  - 9. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.
  - 10. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in Biozidformulierungen.
- Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass zur Herstellung von Folien, Planen, Geweben und Fasern.
  - 12. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in Formulierungen für Salben und Pasten.
  - 13. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem antimikrobiellen Polymer.
- 30 14. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln.

20

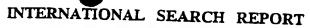
- 15. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 zur Herstellung von Hygieneartikeln.
- Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 in
  Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.
  - 17. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 in Biozidformulierungen.
- 18. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einer der Ansprüche 4 bis 6 zur Herstellung von Folien, Planen, Geweben und Fasern.
  - 19. Verwendung der antimikrobiellen Polymerblends gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 in Formulierungen für Salben und Pasten.
  - 20. Verfahren zur Entkeimung von Kühlwasserströmen, dadurch gekennzeichnet, dass dem Kühlwasser antimikrobielle Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 in dispergierter Form zugesetzt werden.

21. Verfahren zur Entkeimung von Kühlwasserströmen, dadurch gekennzeichnet, dass dem Kühlwasser antimikrobielle Polymerblends gemäß den Ansprüchen 4 bis 6 in dispergierter Form zugesetzt werden.



inte onal Application No PCT/EP 00/06501

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER 1PC 7 C08F20/34 C08F20/60 A01N33/12	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification	on and IPC
B. FIELDS SEARCHED	
Minimum documentation searched (classification system followed by classification IPC 7 C08F A01N	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such	
Electronic data pass consulted during the bitternation to executive the second consulted during the second consulted durin	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant	vant passages Relevant to claim No.
A EP 0 862 859 A (HÜLS AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application	
FR 2 757 866 A (CATALYSE SRL) 3 July 1998 (1998-07-03)	
Further documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents :	T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	cited to understand the principle or theory underlying the invention
*E* earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention
# * decument which may throw doubts on priority claim(s) of	involve an inventive step when the document is taken alone
citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an inventive step when the
other means	ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.
later than the priority date claimed	*&" document member of the same patent family  Date of mailing of the international search report
Date of the actual completion of the international search	07/11/2000
27 October 2000	
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg, C



information on patent family members

inte lonal Application No PCT/EP 00/06501

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 862859	A	09-09-1998	DE CA JP NO US	19709076 A 2231120 A 10251340 A 980980 A 6096800 A	10-09-1998 06-09-1998 22-09-1998 07-09-1998 01-08-2000
FR 2757866	A	03-07-1998	AU EP WO	5769998 A 0948548 A 9829463 A	31-07-1998 13-10-1999 09-07-1998